Über das schleimbildende Polysaccharid des Hafers.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu
Frankfurt/Main

Kennziffer:
D 30

vorgelegt von

Erich Samhammer
Frankfurt a.Main

1953

R. UNIV. BIBLIOTHEEK

Z u s a m m e n f a s s u n g

Aus Hafermahlkleie wurde durch Ausziehen mit Wasser und anschliessender Alkoholfällung das für die Schleimbildung und für die diätetische Wirkung des Hafers verantwortliche Polysaccharid gewonnen.

Als günstigste Extraktionsdauer erwies sich eine solche von 30 bis 60 Minuten, wobei ein Maximum an Ausbeute bei einem Minimum an Begleitstoffen erzielt wurde. Zur Reinigung war eine zweimalige Umfällung aus Wasser mit Alkohol ausreichend.

Zur Unterbindung des bei der Extraktion von Hafermahlkleie eintretenden enzymatischen Abbaus, welcher durch Viskositätsmessungen verfolgt werden konnte, erwies sich ausser bei der Kochung des erhaltenen Auszuges am Rückfluss auch eine Vorbehandlung der Kleie mit 75%igem Alkohol als brauchbar.

Andere Extraktionsverfahren (z.B. mit Sulfosalicylsäure) brachten keine Vorteile, da bei diesen die Ausbeute geringer und die Menge der Begleitstoffe grösser war als bei der ausgeführten Extraktion mit Wasser.

Da die üblichen Trocknungsmethoden zu einem hornartigen Produkt mit ungünstiger Oberflächenbeschaffenheit und schlechter Zerteilbarkeit führten, wurde das Polysaccharid durch Gefriertrocknung entwässert und dadurch in Form sehr voluminöser und lockerer Flocken erhalten.

Der Gehalt an Begleitstoffen schwankt je nach der Art der Extraktion und der Zahl der Umfällungen. Er beträgt nach 2 Umfällungen :

Stickstoffsubstanz = 1,50 %, P_2O_5 = 1,10 %,

Asche = 2,14 %.

Die begleitende Phosphorsäure konnte durch Elektrodialyse abgetrennt werden; sie liegt als Phytinphosphorsäure vor. Die Stickstoffsubstanz ist im Polysaccharid chemisch gebunden und lässt sich enzymatisch nicht abspalten.

Durch eine Ausbeutererhöhung bei Auszügen mit proteolytisch wirksamen Lösungen konnte bewiesen werden, dass das Polysaccharid im Hafer zum Teil an Eiweiß gebunden vorliegt.

Durch Untersuchungen an anderen Kleiesorten und an ganzem Hafer konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass das Polysaccharid in den Randpartien des Haferkornes gelagert sein muss.

Die Acetolyse des Polysaccharids lieferte 6,1 % an Octa-acetyl-cellobiose.Dies ist etwa ein Viertel der Ausbeute, welche bei der Acetolyse von Watte, also von reiner Cellulose,erhalten wurde. Demnach ist nur ein Teil der Bausteine des Polysaccharids β-1,4-glucosidisch verknüpft.

Bei der Oxydation des Polysaccharids mit Natriumperjodat wurden 0,64 Mol $NaJO_4$ pro Mol Glucose verbraucht. Neben den durch die Isolierung von Octa-acetyl-cellobiose bewiesenen 1,4-Bindungen müssen demnach noch 1,3-Bindungen vorliegen, da bei dieser Verknüpfungsart kein Natriumperjodat verbraucht wird. Somit liegen im Polysaccharid aus Hafer etwa 64% 1,4 - und etwa 36% 1,3-Bindungen vor. Für das Vorkommen von 1,2- und 1,6-Bindungen in nennenswerter Menge ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Doppelbrechung sowie Röntgeninterferenzen sprechen für eine gewisse Orientierung der Moleküle des Polysaccharids aus Hafer.

Durch Bestimmung des Endgruppengehaltes mit 3,5-Dinitrosalicylsäure und nach der Perjodatmethode konn-

te ein Molekulargewicht von etwa 29 000 bis 33 000 für das Polysaccharid aus Hafer ermittelt werden. Vergleichende Untersuchungen ergaben für das Lichenin ein Molekulargewicht von etwa 21 000.

Bei der Acetylierung des Polysaccharids mit Acetanhydrid in Pyridin wurde ein Produkt mit einem Acetylgehalt von 46,1 % (theoretisch 44,79 % für ein Triacetylderivat) und einem Drehwert in Chloroform von $[\alpha]_D^{20} = -40{,}1$ bis $-40{,}5^\circ$ erhalten.

Die Methylierung des Polysaccharids mit Natrium und Methyljodid in flüssigem Ammoniak ergab ein Produkt mit einem Methoxylgehalt von 41,1 % - OCH_3 (theoretisch 45,59 % - OCH_3 für ein Trimethylderivat).

Der Drehwert des Methylderivates in Chloroform war $[\alpha]_D^{20} = -5$ bis -12°.

Durch papierchromatographische Untersuchungen, sowie durch Einwirkung von Natriumperjodat auf die Hydrolysenprodukte des Methylderivates konnte bewiesen werden, dass der Methylierungsgrad höher sein mußte als der aus den gefundenen Methoxylwerten berechnete. Es wurde also eine nahezu vollständige Methylierung erreicht.

Ein dem Lichenin ähnlicher Aufbau des Polysaccharids aus Hafer ergab sich aus den gleichen Ausbeuten bei der Acetolyse (6,1 und 6,4 %), den nahezu gleichen Geschwindigkeiten bei der Säurehydrolyse, dem ähnlichen Verbrauch an Oxydationsmittel bei der Spaltung mit Natriumperjodat, der ähnlichen Molekülgrösse und den ähnlichen Drehwerten der Acetyl- und Methylderivate in Chloroform :

Triacetyllichenin	: $[\alpha]_D^{20} = -40{,}3^\circ$
Acetyliertes Polysaccharid	: $[\alpha]_D^{20} = -40{,}1$ bis $-40{,}5^\circ$
Trimethyllichenin	: $[\alpha]_D^{20} = -13{,}7^\circ$
Methyliertes Polysaccharid	: $[\alpha]_D^{20} = -5$ bis -12°.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Haferpolysaccharid und dem Lichenin besteht in der Löslichkeit in Wasser.

Die bessere Löslichkeit des Haferpolysaccharids könnte durch eine nach den Molekulargewichtsbestimmungen als wahrscheinlich anzunehmende geringfügige Verzweigung erklärt werden.

Lebenslauf:

Am 16. April 1920 wurde ich, Erich Samhammer, als Sohn des Regierungsdirektor i.R. Hans Samhammer und seiner Ehefrau Martha, geb. Klein, in München geboren.

Von 1926 bis 1930 besuchte ich die Volksschule und anschließend in Neustadt an der Weinstraße die Oberrealschule, an der ich am 23. März 1938 die Reifeprüfung ablegte.

Im April 1938 wurde ich zum Arbeitsdienst und nach meiner Entlassung aus demselben im Herbst 1938 zur Wehrmacht eingezogen, der ich bis 1945 angehörte.

Während eines Lazarettaufenthaltes begann ich im Sommer-Semester 1944 an der Universität Heidelberg das Studium der Chemie, welches ich nach der Wiedereröffnung der Universität im Wintersemester 1945/46 fortsetzte. Im Wintersemester 1949/50 und im Sommer-Semester 1950 war ich beurlaubt. Am 18. Juni 1948 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 28. Mai 1951 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit wurde anschliessend im Institut für Lebensmittelchemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main unter der Leitung von Herrn Professor Dr.Dr. W. D i e m a i r angefertigt und von dem Prüfungsausschuss für die Diplomchemiker-Hauptprüfung der Universität Heidelberg mit dem Prädikat "gut" bewertet. Diese Diplomarbeit wurde zur vorliegenden Doktorarbeit weiter ausgebaut und im Sommersemester 1953 abgeschlossen.

1. Referent : Prof.Dr.Dr.W.Diemair
2. Referent : Prof.Dr. Th. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung : 24. u. 25.5.1954

53/175 x